

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 8 日
Date of Application:

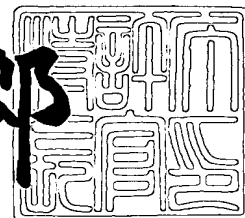
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 0 8 1 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 0 8 1 0]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 5 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 J10358

【提出日】 平成15年 5月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 7/08

【発明の名称】 有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 高橋 裕子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 高橋 孝子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 内藤 威敏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 市川 修治

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100103997**【弁理士】****【氏名又は名称】** 長谷川 暁司**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-286353**【出願日】** 平成14年 9月30日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 035035**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9702254**【プルーフの要否】** 要

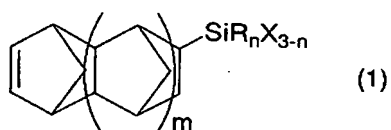
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



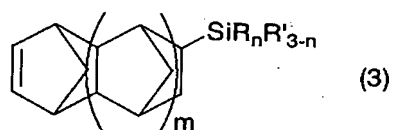
(式中、Rはそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0～2の整数を示し、mは0以上の整数を示す。) で表される化合物を下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、R'はアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるグルニヤール試薬と反応させることを特徴とする下記一般式 (3)

【化 3】



(式中、R、R'、n及びmは前記と同義である。) で表される有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法。

【請求項 2】 nが0であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、農薬、医薬等の合成中間体として、また、ポリオレフィン重合体、特に金属あるいは絶縁性無機材料との接着性が良好なポリオレフィン重合体に用いられるモノマーとして好適な有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造

方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法としては、トリアルキルビニルシランとシクロペンタジエンとでディールスアルダー反応させる方法（非特許文献1参照。）やノルボルナジエンにトリアルキルシランによるハイドロシリレーション反応を行う方法（非特許文献2参照。）が知られているが、これらはいずれも収率が50%程度と低い上、170℃以上の高温下、耐圧性を有する密閉容器で反応を実施するため特殊な製造設備を必要とする等、工業的な製造方法としては充分ではなかった。

【0003】

一方、ノルボルナジエンとトリメチルシランを用いたハイドロシリレーション反応により製造する方法（非特許文献3参照。）では、収率の高いものの高価な白金触媒を行うため、工業的には好ましくない。

さらに、トリクロロシリルノルボルネンからメチルマグネシウムブロマイドを用いたグリニヤール反応により製造する方法（非特許文献4参照。）では、生成物と沸点の近い副生物が生成し、純度の高いトリメチルシリルノルボルネンを得る工業的な製造法としては不十分であった。

【0004】

また、これらのように分子内に塩素原子といったハロゲン原子を有する基質を原料として用いる方法は、生成物中に残存するハロゲン原子の量が多量であると、例えば、絶縁性無機材料等が用いられる分野では好ましくないということがあ

るため、より純度の高い製造法が望まれている。

【0005】

【非特許文献1】

J.Org.Chem., Vol.36 (1964), p.929

【非特許文献2】

J.Org.Chem., Vol.29, p2845(1964)

【非特許文献3】

J.Org.Chem., Vol.29(1964), p284

【非特許文献 4】

J.Organomet. Chem., Vol.225(1982), 1, p151

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このように、有機シリル基を有するノルボルネン誘導体を製造するに当たり、生成物の純度が高く、かつ、工業的に簡便で効率的に製造する方法が望まれていた。

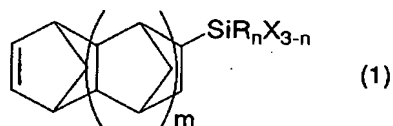
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を克服するため鋭意検討した結果、グリニャール試薬のハロゲン原子として塩素原子を用いると反応の選択率および収率が優れることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、下記一般式 (1)

【0008】

【化 4】

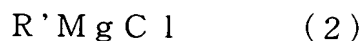


【0009】

(式中、Rはそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0～2の整数示し、mは0以上の整数を示す。) で表される化合物を下記一般式 (2)

【0010】

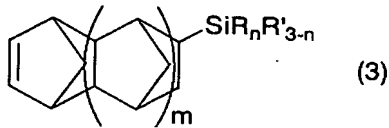
【化 5】



(式中、R'はアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるグリニャール試薬と反応させることを特徴とする下記一般式 (3)

【0011】

【化 6】



【0012】

(式中、R、R'、n 及び m は前記と同義である。) で表される有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法に存する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明では、ハロシリル基を有するノルボルネン化合物と特定のグルニヤール試薬を反応させることにより、目的の有機シリル基を有するノルボルネン誘導体を製造する。

(反応原料)

本発明の原料として用いるハロシリル基を有するノルボルネン化合物は上記一般式 (1) で表される。

【0014】

式中、R は、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基；又は、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基である。このうち、アルキル基としては炭素数 1～8 が好ましく、より好ましくは 1～4 である。また、アリール基としては炭素数 6～8 が好ましい。

【0015】

X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子である。

n は 0～2 の整数であり、好ましくは 0 又は 1 であり、特に好ましくは 0 である。

m は 0 以上の整数であり、好ましくは 0 又は 1 であり、特に好ましくは 0 である。

【0016】

上述の化合物はハロシリル基を有するビニルハロシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_n\text{X}_{3-n}$) とシクロペンタジエン又はジシクロペンタジエンとのディールスアルダー反応により容易に製造可能である。シクロペンタジエンとビニルハロシランとのディールスアルダー反応は、電子吸引性のハロゲン基を導入することにより、反応速度は著しく増加し結果として反応温度を低くすることが可能となる。

【0017】

好ましいビニルハロシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_n\text{X}_{3-n}$) としては、例えばビニルトリクロロシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ビニルフェニルジクロロシラン、クロロジメチルシラン、ジフェニルビニルクロロシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ビニルフェニルメチルクロロシラン、ビニルジメチルフルオロシラン、ビニルオクチルジクロロシラン等が挙げられる。

【0018】

反応操作としては、ディールスアルダー反応で一般的に行われている手法を用いればよく、例えば、シクロペンタジエンを用いる場合には、窒素ガスまたはアルゴンガスといった不活性ガス雰囲気下、 $30\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で約 $0.5\sim 24$ 時間で反応は完了する。また、ジシクロペンタジエンを用いる場合には、 $180\sim 220^\circ\text{C}$ といったより高温で反応を行う必要がある。

【0019】

反応は無溶媒で行ってもよいが、反応の選択性の観点から溶媒を用いて行うのが好ましく、用いられる溶媒としては、トルエン等の炭化水素系溶媒又はテトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒が好ましい。

ここで、 m が1以上の場合には、シクロペンタジエンとのディールスアルダー反応を複数回繰り返すことで対応する化合物を得ることができる。

【0020】

(グリニャール試薬)

本発明で用いられるグリニャール試薬は上記一般式(2)で表され、グリニャール試薬のハロゲンとして塩素原子を用いることが本発明の一つの特徴である。

式中、R' としては、上記一般式 (1) 中の R として例示されたのと同様の基が挙げられ、このうち好ましくはアルキル基である。

【0021】

上記グリニヤール試薬として好ましい具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、n-プロピルマグネシウムクロライド、i-プロピルマグネシウムクロライド、n-ブチルマグネシウムクロライド、i-ブチルマグネシウムクロライド、sec-ブチルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムクロライド、n-ペンチルマグネシウムクロライド、ネオペンチルマグネシウムクロライド、1, 1-ジメチルプロピルマグネシウムクロライド、n-ヘキシルマグネシウムクロライド、2-ヘキシルマグネシウムクロライド、3-ヘキシルマグネシウムクロライド、2-エチルブチルマグネシウムクロライド、n-ヘプチルマグネシウムクロライド、2-ヘプチルマグネシウムクロライド、3-ヘプチルマグネシウムクロライド、4-ヘプチルマグネシウムクロライド、シクロヘキシルメチルマグネシウムクロライド、n-オクチルマグネシウムクロライド、2-エチルヘキシルマグネシウムクロライド、シクロプロピルマグネシウムクロライド、シクロペンチルマグネシウムクロライド、シクロヘキシルマグネシウムクロライド等の炭素数 1～6 の直鎖、分岐鎖若しくは環状のアルキル基が挙げられ、このうち好ましくは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、特に好ましくは炭素数 1～4 の直鎖アルキル基が挙げられる。

【0022】

グリニヤール試薬は、市販のものをを用いるか、または、対応するアルキルクロライドから公知の方法に準じて製造することができる。すなわち、活性化した金属マグネシウムを無水ジエチルエーテルあるいは無水テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒中、0～100℃、好ましくは10～50℃に保ち、攪拌下、アルキルクロライドを滴下し、さらに0.1～8時間、攪拌を継続すると得られる。

【0023】

反応に使用する金属マグネシウムは、市販のテープ状あるいは削り状（チップ

状) のものを使用し、その使用量は、アルキルクロライドの 1～2 倍モル程度である。また、反応に先立って、金属マグネシウムの活性化を目的に窒素雰囲気あるいは減圧条件でかき混ぜたり、微量のヨウ素あるいはジブロモエタンなどを添加することは、その後の反応を円滑に進めるうえで有効である。使用する溶媒は、テトラヒドロフランやジエチルエーテルの単独あるいはこれらとベンゼンやトルエンなどの混合系であっても同様の結果を得ることができる。

【0024】

(反応方法)

上記一般式 (1) で表されるハロシリル基を有するノルボルネン化合物と上記一般式 (2) で表されるグリニヤール試薬との反応は、一般的なグリニヤール反応で用いられるような方法であれば適宜用いることができる。

反応に供されるグリニヤール試薬の量は、ノルボルネン化合物 1 モルに対し、通常、0.8 モル当量以上、好ましくは 0.95 モル当量以上の範囲で用いられ、その上限としては 2.0 モル当量以下、好ましくは 1.2 モル当量以下である。この割合が経済性および反応性の観点から好ましい。

【0025】

使用する溶媒は、原料ノルボルネン化合物を溶解し反応を妨げないようなものなら制限を受けないが、このうち好ましくはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系有機溶媒；又は、該エーテル系溶媒と他の有機溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等との混合溶媒である。

【0026】

上記エーテル系溶媒は、単独で用いてもよいし、また 2 種以上を混合して用いてもよく、特に好ましいものとしては、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフランが挙げられる。

前記他の有機溶媒としては、本発明の目的を阻害しない範囲内の量で 사용할ことができるが、ここでエーテル系溶媒と炭化水素系溶媒の容積比としては、好ましくは 10:1～1:10 の割合である。

【0027】

これら有機溶媒の使用量は、原料ノルボルネン化合物 100 重量部に対して 100 重量部以上、200～2500 重量部であることが望ましい。

本反応の反応様式としては特に限定されず、例えば、溶媒にグリニヤール試薬を溶かしてからハロシリル基を有するノルボルネン化合物を添加する方法、溶媒にハロシリル基を有するノルボルネン化合物を溶解してからグリニヤール試薬を添加する方法のいずれであっても目的とするノルボルネン誘導体は高い収率で得られる

本反応の反応温度としては、反応原料及び使用するグリニヤール試薬の使用量により一概に規定できないがグリニヤール反応において一般的に取られる温度の範囲内であればよく、具体的には、通常、 -20°C ～溶媒の還流温度の範囲で反応は行われるが、あまり低温すぎると反応速度や設備コスト等の問題もあるため、好ましくは 0°C 以上、より好ましくは 30°C 以上で行われる。

【0028】

グリニヤール試薬の滴下終了後、通常 1～15 時間程度で反応は終了するので、所定時間反応後、反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液、希塩酸等の希酸性水に注加して未反応の試薬を不活性化した後、有機溶媒による抽出・濃縮などの通常の単離操作を行う。

また、有機シリル基を有するノルボルネン誘導体は、必要に応じて、蒸留・クロマトグラフィー等の手段により精製することもできる。

【0029】

このようにして得られる下記一般式 (3) で示される有機シリル基を有するノルボルネン誘導体としては、上記一般式 (1) における X が R' に置換された化合物であり、その好ましい具体例としては、トリメチル-5-ノルボルネン-2-イル-シラン、トリエチル-5-ノルボルネン-2-イル-シラン、ジエチルメチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、ジフェニルメチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、フェニルジメチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、エチルジメチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、ジメチルオクチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、ジフェニルエチル (5-ノルボルネン-2-イル)-シラン、フェニルジエチル (5-ノルボルネン-

2-イル) -シラン、ジエチルオクチル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、フェニルエチルメチル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、トリプロピル-5-ノルボルネン-2-イル-シラン、ジプロピルメチル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、ジフェニルプロピル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、プロピルジメチル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、ジフェニルプロピル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、エチルジプロピル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、フェニルメチルプロピル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、ジメチルプロピル (5-ノルボルネン-2-イル) -シラン、ジプロピルオクチル (5-ノルボルネン-2-イル) -シランが挙げられる。

本発明の方法で得られる有機シリル基を有するノルボルネン誘導体は、96%以上、好ましくは97%以上、より好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上といった高純度のものが得られる。

特に未反応原料および反応中間体であるハロゲン原子を含有する副生物は、本発明により得られた有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の用途の一つである絶縁性無機材料等の分野では好ましくないものであるが、これらはほとんど生成しない。

加えて、上記のような分子内にハロゲン原子が残存する化合物が後処理工程で加水分解を受け、ハロゲン原子部位が水酸基に変換されたヒドロキシシリル化合物は、概して目的物と類似した物性を有するため、蒸留、晶析等といった工業的によく用いられる分離精製操作での分離が困難となるが、本発明の製造方法によれば、これらヒドロキシシリル化合物及び該ヒドロキシシリル化合物が2量化したジシロキサン化合物の混入量も4%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下の範囲に抑制可能となる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

(製造例1) トリクロロシリルノルボルネンの合成 ($X = Cl$ 、 $n = 0$ 、 m

= 0)

ビニルトリクロロシラン (0.845モル) をシクロペンタジエン (67g:1.01モル) と窒素雰囲気下 70℃において3時間反応させた。未反応のビニルトリクロロシランおよびシクロペンタジエンを分留によって除去し、ついでトリクロロシリルノルボルネンを分離することによってトリクロロシリルノルボルネン (沸点: 108-110℃ (35mmHg)) が収率75%で得られた。

【0031】

実施例1

窒素気流下、1L4つ口フラスコに2.08Nメチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液141.3ml (294mmol:3.80当量) とテトラヒドロフラン200mlを入れ、ゆるやかに還流する程度に加熱した。これにトリクロロシリルノルボルネン17.6g (77.3mmol) のテトラヒドロフラン溶液10mlを滴下した。滴下終了後、さらに1時間加熱還流した。冷却後、飽和塩化アンモニウム溶液50mlと水80mlを加えた。有機層を分液した後、テトラヒドロフランを留去し、酢酸エチル50mlで抽出した。有機層を飽和食塩水50mlで2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して11.8gのトリメチルシリルノルボルネンを得た (収率92%)。このものをガスクロマトグラフィー及び質量分析で分析したところ、トリメチルシリルノルボルネン ($M^+ = 166$) は99.5% (ガスクロマトグラフィー分析: 保持時間8.3分) の純度であった。また、副生物としては、ヒドロキシジメチルシリルノルボルネンが0.5% (ガスクロマトグラフィー分析: 保持時間9.2分) 生成していることを確認した。

【0032】

ここで、上記ガスクロマトグラフィーによる分析条件は以下の通り。

装置: (株) 島津製作所製GC-14A

カラム: NB-5 (0.32mm I.D. × 30M, $df = 0.4\mu m$) (GLサイエンス社製)

カラム温度: 50℃で5分保持した後、20℃/minの速度で昇温し、250℃でさらに10分保持

インジェクション温度及びディテクター温度: 280℃

比較例 1

メチルマグネシウムクロリドの代わりにメチルマグネシウムブロミドを使用した以外は実施例 1 と同様な方法で反応と後処理を行い、11.4 g のトリメチルシリルノルボルネンを得た (収率 89%)。このものを実施例 1 と同様な方法で分析したところ、トリメチルシリルノルボルネンの純度は 95.4% であり、また、副生物としてヒドロキシジメチルシリルノルボルネンが 3.0%、その他ジシロキサン等高沸点生成物が 1.6% 生成していることを確認した。

【0033】

比較例 2

メチルマグネシウムクロリドの代わりにメチルマグネシウムヨージドを使用した以外は実施例 1 と同様な方法で反応と後処理を行い、10.0 g のトリメチルシリルノルボルネンを得た (収率 78%)。このものを実施例 1 と同様な方法で分析したところ、トリメチルシリルノルボルネンの純度は 89.5% であり、また、副生物としてジシロキサン等高沸物が 9.5%、さらに分離困難な構造未同定な副生物 ($M^+ = 152$) が 1.0% (ガスクロマトグラフィー分析: 保持時間 9.0 分) 生成していることを確認した。

実施例 2

窒素気流下、50 mL 4 口フラスコに 2.08 N メチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液 9.6 mL (20 mmol: 4 当量) とテトラヒドロフラン 10 mL を入れ、ゆるやかに還流する程度に加熱した。これにトリクロロシリルノルボルネン 1.13 g (5 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 1 mL を滴下し、滴下終了後、さらに 1 時間加熱還流した。冷却後、飽和塩化アンモニウム溶液 3 mL と水 5 mL を加え、有機層を分液した後、テトラヒドロフランを留去し、酢酸エチル 10 mL で抽出した。有機層を飽和食塩水 10 mL で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して 0.68 g のトリメチルシリルノルボルネンを得た (収率 82%)。このものを実施例 1 と同様な方法で分析した結果、トリメチルシリルノルボルネンは 99.6% の純度であった。また、副生物としてヒドロキシジメチルシリルノルボルネンが 0.4% 生

成していることを確認した。

実施例 3

窒素気流下、500 mL 4 口フラスコに 2.08 N メチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液 113.9 mL (237 mmol : 3.85 当量) を入れ、ゆるやかに還流する程度に加熱した。これにトリクロロシリルノルボルネン 14 g (61.5 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 14 mL を滴下し、滴下終了後、さらに 1 時間加熱還流した。冷却後、飽和塩化アンモニウム溶液 26 mL と水 62 mL を加え、有機層を分液した後、テトラヒドロフランを留去し、酢酸エチル 50 mL で抽出した。有機層を飽和食塩水 50 mL で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して 9.5 g のトリメチルシリルノルボルネンを得た (収率 92%)。このものを実施例 1 と同様な方法で分析した結果、トリメチルシリルノルボルネンは 99.8% の純度であった。また、副生物としてヒドロキシジメチルシリルノルボルネンが 0.2% 生成していることを確認した。

【0034】

【発明の効果】

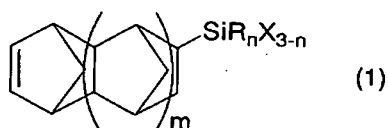
本発明の方法によれば、農薬、医薬等の合成中間体としてまた、ポリオレフィン重合体に関し、特に金属あるいは絶縁性無機化合物との接着性が良好なポリオレフィン重合体の製造に好適な有機シリル基を有するノルボルネン誘導体を高収率で純度よく製造することができる。

【書類名】 要約書

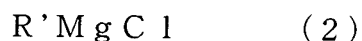
【要約】

【課題】 農薬、医薬等の合成中間体としてまた、ポリオレフィン重合体に関し、特に金属あるいは絶縁性無機化合物との接着性が良好なポリオレフィン重合体の製造に好適な有機シリル基を有するノルボルネン誘導体を高収率で純度よく製造する方法を提供する。

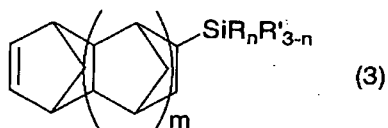
【解決手段】 下記一般式 (1)



(式中、Rはそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは0～2の整数示し、mは0以上の整数を示す。) で表される化合物を下記一般式 (2)



(式中、R'はアルキル基又はアリール基を示す。) で表されるグルニヤール試薬と反応させることを特徴とする下記一般式 (3)



(式中、R、R'、n及びmは前記と同義である。) で表される有機シリル基を有するノルボルネン誘導体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 5 0 8 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社